

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭64-86101

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月30日

G 02 B 1/10  
C 08 J 7/04  
7/06

A-8106-2H

M-7446-4F

Z-7446-4F 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 反射防止物品の製造方法

⑯ 特 願 昭63-137971

⑰ 出 願 昭63(1988)6月3日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)6月18日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-151993

㉑ 発 明 者 森 薫 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉒ 発 明 者 谷 口 孝 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉓ 出 願 人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

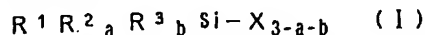
明細書

1. 発明の名称

反射防止物品の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基材の表面に、最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなる、少なくとも1層の反射防止膜を設け、ついで、その表面を、下記一般式(Ⅰ)で示される有機ケイ素置換基を含む化合物が存在する環境下で処理することを特徴とする反射防止物品の製造方法。



(ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、各々水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アリール基、ハロゲン化アリール基から選ばれる1種であり、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ0または1である。 $X$ は、加水分解可能な置換基である。)

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐汚染性、耐擦傷性、耐加工性などに優れた反射防止物品の製造方法に関するもので

ある。

[従来の技術]

従来より反射防止のために、屈折率が基材と異なる物質を、真空蒸着法などにより基材上に被膜形成させる方法が行われてきた。この場合反射防止効果をもっとも高からしめるためには、基材を被覆する物質の厚みの選択が重要であることが知られている。このような反射防止膜は、被膜形成材料が主として無機酸化物あるいは無機ハロゲン化物であり、プラスチック基材においてはその表層膜は、二酸化ケイ素が使用されている。

また、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報には、複層からなる反射防止膜を液状組成物を用いて形成せしめる方法について記載されている。この方法においては、最外表層膜中に、シリカ微粒子などに代表される無機物を30重量%以上含まれることが必要である。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、蒸着による方法では、本質的には高い表面高度を有する反面、水滴が付着し、そ

のまま乾燥した場合、水滴中に含まれる無機物が残滓となって表面にこびり付きとれなくなるといふ欠点を有している。また、水に対する濡れ性が大きいために雨滴、水の飛沫が付着すると大きく拡がり、眼鏡レンズなどにおいては大面積にわたって物体がゆがんで見えるなどの問題点があった。

また、特開昭59-49501号公報などの方法は、表面のすべりが悪く、布などの摩耗によって磨がつき易いなどの問題を有している。

また、これらの問題点を改良する目的で各種の表面処理剤が提案され、市販されているが、いずれも水や各種の溶剤によって溶解するために一時的に機能を付与するものであり、永続性がなく耐久性に乏しいものであった。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、表面についた無機物などが除去しやすく、かつ撥水性、耐摩耗性を有する反射防止物品の製造方法を提供することを目的とする。  
[課題を解決するための手段]

本発明は、上記目的を達成するために下記の構

- 3 -

どによって実験的に定められるべきものである。

これらの反射防止膜の被膜化方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などに代表される各種のPVD法(Physical Vapor Deposition法)がある。

前記PVD法に適した無機物としては、 $\text{SiO}_2$  以外に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ などの無機酸化物が好ましく適用される。

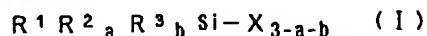
以上のPVD法によって形成される前記反射防止膜の最外表層膜は、主として二酸化ケイ素であることが必要であり、50重量%以上含有されていることが必要である。すなわち、二酸化ケイ素が50重量%未満であると、十分な表面硬度が得られないばかりか、本発明の目的である耐汚染性、耐擦傷性の向上、さらにはこれらの性能の耐久性が顕著に現われない。

また、最外表層膜の膜厚は、反射防止効果以外の要求性能によってそれぞれ決められるべきものであるが、とくに反射防止効果を最大限に発揮さ

- 5 -

成を有する。

「基材の表面に、最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなる、少なくとも1層の反射防止膜を設け、ついで、その表面を、下記一般式(I)で示される有機ケイ素置換基を含む化合物が存在する環境下で処理することの特徴とする反射防止物品の製造方法。



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、各々水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アリール基、ハロゲン化アリール基から選ばれる1種であり、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ0または1である。 $\text{X}$ は、加水分解可能な置換基である。)

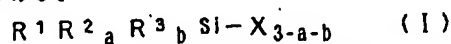
ここで、反射防止膜としては、少なくとも1層、すなわち単層または多層からなるものであり、その最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなり、最外表層膜より下層を形成する物質としては、二酸化ケイ素を含めた各種無機物を主成分としてなる。その膜構成は、要求される性能、例えば耐熱性、反射防止性、反射光色、耐久性、表面硬度な

- 4 -

せる目的には表層膜の光学的膜厚を対象とする光波長の $\lambda$ ないしは、その奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えるという点から好ましい。

一方、前記最外表層膜の下層部については特に限定されない。すなわち、表層膜を直接基材上に被膜形成させることも可能であるが、反射防止効果をより顕著なものとするためには、基材上に最外表層膜より屈折率の高い被膜を少なくとも1層含む、多層被膜を被覆することが有効である。これら複層の反射防止膜の膜厚および屈折率の選択に関してもいくつか提案がなされている。(光学技術コンタクトVol.9, No.8, 17~23, (1971))。

本発明は、最外表層膜が主として二酸化ケイ素からなる、少なくとも一層の反射防止膜を有する物品を下記一般式(I)で示される置換基を含む有機ケイ素化合物が存在する環境下で処理するものである。



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は、各々水素、アル

- 6 -

キル基、ハロゲン化アルキル基、アリル基、アリール基、ハロゲン化アリール基から選ばれる1種であり、a、bはそれぞれ0または1である。Xは、加水分解可能な置換基である。)

一般式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ同種であっても、異種であってもよい。

かかる、一般式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、Si-で示される有機ケイ素置換基の具体的な代表例としては、トリメチルシリル、ジメチルシリル、メチルフェニルシリル、ビニルジメチルシリル、エチルジメチルシリル、ジエチルメチルシリル、トリエチルシリル、アリルジメチルシリル、3-アミノプロピルジメチルシリル、3-アミノプロピルジエチルシリル、3-アミノプロピルエチルメチルシリル、p-ピフェニルジメチルシリル、ビス(p-ピフェニル)メチルシリル、ビス(p-ピフェニル)フェニルシリル、p-ピフェニルジフェニルシリル、プロモメチルジメチルシリル、トリフェニルシリル、ビス(クロロメチル)メチルシリル、クロロメチルジメチルシリル、γ-クロロプロピルジメ

- 7 -

とくに、水焼け防止性効果が大い、さらには、防汚性に優れているなどの点から、トリメチルシリル、ジメチルシリル、γ-(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、フェニルジメチルシリルなどの、有機ケイ素置換基が好ましく使用される。

一般式(1)中、Xで示される置換基としては、クロル、ブロムなどのハロゲン基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、β-クロロエトキシなどのアルコキシ基、エトキシメトキシ、メトキシメトキシなどのアルコキシアルコキシ基、アセトキシ、トリフロロアセトキシ、ベンゾエートなどのカルボキシ基、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルアミノ、アリルアミノ、アニリノ、n-ブチルアミノなどのアミノ基、イミダゾリル、ピペリジル、1,2,4-トリアゾリル、1,2,3-トリアゾリル、ピロール、ピロリジニルなどの環状アミノ基または、イミノ基、アセトアミドなどのアミド基、シラノール基、ピニロキシ、アリルオキシなどのアリロキシ基、フェノキシ、トリクロロフ

- 9 -

チルシリル、ヨードメチルジメチルシリル、フロロメチルジメチルシリル、γ-(3,3,3-トリフロロ)プロピルジメチルシリル、γ-パーフロロアルキルプロピルジメチルシリル、n-プロピルジメチルシリル、i-プロピルジメチルシリル、n-ブチルジメチルシリル、sec-ブチルジメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、t-ブチルジフェニルシリル、1-クロロエチルジメチルシリル、2-クロロエチルジメチルシリル、シクロヘキシルジメチルシリル、ベンジルジメチルシリル、n-オクチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル、ジフェニルメチルシリル、ジフェニルビニルシリル、ジ-n-プロピルメチルシリル、トリ-n-プロピルシリル、γ-メタクリロキシプロピルジメチルシリル、γ-グリシドキシプロピルジメチルシリル、β-シアノエチルジメチルシリル、γ-メルカプトプロピルジメチルシリル、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルジメチルシリル、γ-フロロプロピルジメチルシリル、γ-(3,3-ジフロロ)プロピルジメチルシリルなどが挙げられる。

- 8 -

エノキシ、ニトロフェノキシなどのアリーロキシ基、ジメチルケトオキシム、メチルエチルケトオキシムなどのケトオキシム基、N-メチルカルバメート、N-(3-クロロフェニル)カルバメートなどのカルバメート基、ジメチルアミノキシ、ジエチルアミノキシなどのジアルキルアミノキシ基、ベンジロキシ、フェネチロキシなどのアラルキロキシ基、フルフリロキシなどのヘテロサイクルアルコキシ基、シクロヘキシロキシなどのシクロアルキロキシ基、メチルピニロキシ基、ウレア、ジフェニルウレアなどのウレア基などがその具体例として挙げられる。なお、Xが、アミノ基、アミド基、オキシムの一種であるジオキシム基、ジあるいはトリアルコキシ基、ウレア基などにおいては、一般式(1)中の $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、Si-で示される有機ケイ素置換基が一分子内に2個以上含まれた化合物であっても何ら問題はない。

以上の有機ケイ素化合物は、処理の均一化、取り扱い易さなどの点から沸点が50℃から250℃のものが好ましく使用される。とくに処理後の

- 10 -

操作が簡単で、比較的臭気が少ないことからシラザン化合物、中でもジシラザン化合物、あるいは、アセトアミド化合物、低級アルコキシ化合物がより好ましく適用される。

かかる有機ケイ素化合物は、一種のみならず、二種以上を併用することも可能であるし、二種以上を用いて段階的に処理することも可能である。

本発明における前記有機ケイ素置換基含有化合物を含む環境下での処理とは、具体的には、前記有機ケイ素置換基含有化合物中への浸漬あるいはそれらの蒸気中への暴露などである。処理時間、処理温度などは目的および基材に応じて決められるべきであるが、通常処理時間は、1分から20時間、処理温度は、10℃から100℃の範囲で行われる。

また、前記有機ケイ素置換基含有化合物は、必要に応じて水、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、ハロゲン化炭化水素などの溶剤で希釈されていてもよいし、加水分解を促進する目的で酸、アルカリなどが添加されていても何ら問題は

- 11 -

また、ルッキンググラス、CRT用フィルターなどでは、面上の反射した光のために内容物、表示文字などが判然としないという問題が生ずる。

また、前記反射防止物品においては水に対する静止接触角が60度以上であることが好ましいが、ここで水に対する静止接触角とは直径2ミリ以下の水滴を光学物品上に形成させ、その時の接触角を測定するところの液滴法である。静止接触角が、60度未満であると充分な撥水性を有しないばかりか、汚れも除きにくい。

本発明における基材は、いかなるものでも良いが、透明性、屈折率、分散などの光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性などの諸物性からみて、プラスチック、とくにポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)、(臭素化)ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート重合体およびその共重合体、(臭素化)ビスフェノールAのモノ(メタ)アクリレートのウレタン変性モノマーの重合体お

- 13 -

ない。とくに安全性、揮発性などの点からフッ素含有有機化合物で希釈したものが好ましく用いられる。また、芳香を発生しめるためにアルコール、ケトンなどの溶剤も好ましく使用される。

本発明における有機ケイ素置換基含有化合物で処理された反射防止物品の表面反射率は、3パーセント以下、かつ水に対する静止接触角が60度以上であることが実用面から好ましい。ここで、表面反射率とは被膜形成面での全光線における反射率のことであり、光学物品の両面にそれぞれ反射防止膜および被膜が形成されている場合には、その両面での反射率と定義されるものである。被膜形成後の光学物品の表面反射率が3%を超える場合には、反射防止効果が十分ではない。光学物品が無色透明な場合には100%から光学物品の全光線透過率を引いた値の半分がその面の表面反射率とも言うことができる。

すなわち、表面反射率が3%を超える場合には、眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて目に不快感を与える場合がある。

- 12 -

およびその共重合体、ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、アクリロニトリルスチレン共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが好ましい。

さらに本発明においては、かかる基材と反射防止膜との間にハードコートなどの被膜を形成することも好ましい。被膜によって付着性、硬度、耐薬品性、耐久性、染色性などの諸物性を向上させることができる。硬度向上のためには、これまでプラスチックの表面高硬度化被膜として知られる各種の材料を適用したものを用いることができる。(特公昭50-28092号公報、特公昭50-28446号公報、特公昭50-39449号公報)。さらには、(メタ)アクリル酸とペンタエリスリトールなどから得られるアクリル系架橋物であってもよい。

本発明における有機ケイ素置換基含有化合物での処理にあたっては、処理されるべき反射防止膜の表面は清浄化されていることが好ましく、清浄化に際しては、界面活性剤による汚れ除去、さらには有機溶剤による脱脂、フロンによる蒸気洗

- 14 -

浄などが適用される。また、密着性、耐久性の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段であり、とくに好ましく用いられる方法としては活性化ガス処理、酸、アルカリなどによる薬品処理などが挙げられる。

本発明によって得られる反射防止物品は、通常の反射防止膜より汚れが取れ易い、撥水性を有しているため水滴が落ちやすい、水焼けがしないなどの長所を有し、かつこれらの性能に加えて摩擦に關しても耐久性があるということから、眼鏡レンズ、カメラレンズ、双眼鏡用レンズ等の光学用レンズはもとより、各種ディスプレイ、とくにCRT用ディスプレイ、およびその前面板などに好ましく使用される。

#### 〔実施例〕

以下に、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

なお実施例中の部数は、重量部を表わす。

#### 実施例1、2、比較例1

##### (1) コーティング用塗料の作成

- 15 -

塗布し、次いで90℃、4時間加熱乾燥してコーティングレンズを得た。

##### (3) 反射防止膜の作成

前記(2)によって得られたコーティングレンズの上に無機物質の( $ZrO_2/TiO_2/Y_2O_3$ )、 $Ta_2O_5$ 、 $SiO_2$ を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学的膜厚を $\lambda/4$  ( $\lambda$ は540nm)に設定して、レンズの両面に多層被覆させた。

得られた反射防止プラスチック成形体の反射干渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は、98.12%であった。

##### (4) 有機ケイ素化合物処理

ヘキサメチルジシラザンを底部に入れた容器の中に前記(3)で得た反射防止膜を有するレンズを吊り下げ、ヘキサメチルジシラザンの蒸気に16時間曝露し、有機ケイ素化合物処理を行った(実施例1)。また底部の溶液中に10分間浸漬して、有機ケイ素化合物処理を行った(実施例2)。

##### (5) 性能評価

得られた光学物品の性能は、下記の方法に従っ

- 17 -

アグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン128.7部をビーカーに入れ、液温を10℃に保ちながら0.05規定塩酸水溶液18.7部を少しずつ滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、この液にアークロプロビルトリメトキシシラン69.3部を加え、10℃に冷却しながらさらに、0.01規定塩酸水溶液18.9部を少しずつ滴下し、シランの加水分解物を得た。滴下終了後、この液にメタノール分散シリカゾル(固形分30%)451.6部、ジエチレングリコールジメチルエーテル34.4部、メチルアルコール263.8部、シリコーン系界面活性剤1.5部、アセチルアセトンアルミニウム塩13.5部を加え、充分攪拌混合して塗料を得た。

##### (2) コーティングレンズの作成

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体(CR-39)からなるレンズを先ずカセイソーダの水溶液に浸漬したのち、良く水洗乾燥し、上記(1)で作成したコーティング用組成物を引き上げ速度10cm/分の条件でレンズ両面に浸漬

- 16 -

て試験を行った。なお、比較例として有機ケイ素化合物処理をしないものについても試験した。結果を第1表に示す。

##### (イ) 水に対する静止接触角

接触角計(協和界面科学(株)製品、CA-D型)を使用し、室温下で、直径1.5mmの水滴を針先に作り、これをレンズの凸面の最上部に触れさせて、液滴を作った。この時に生ずる液滴と面との角度を測定し、静止接触角とした。

##### (ロ) 外観

肉眼にて反射干渉色およびその均一性、濁りなどを観察した。

##### (ハ) 反射防止性

全光線透過率(Ti)を測定し、下式によって片面の表面反射率を求めて反射防止性を評価した。

反射防止性(表面反射率) =  $(100 - Ti)/2$

##### (ニ) 耐汚染性試験

水道水5mlをレンズ凹面にしたたせ、室温雰囲気下で48時間放置後、布で拭いた時の水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を

- 18 -

不良とした。

(ホ) 耐摩耗性試験

レンズ表面を人工汗液を染みこませた布で500g荷重下で500回擦った後に、前記(イ)の水に対する静止接触角を測定して、摩耗に耐する耐久性試験を行った。

実施例3

(1) コーティング用塗料の作成

γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン75.9部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン25.1部をビーカーに入れ、液温を10℃に保ちながら0.05規定塩酸水溶液16.8部を少しずつ滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、この液にメタノール分散シリカゾル(固形分30%)236.8部、メタノール131.4部、シリコン系界面活性剤1.8部、アセチルアセトンアルミニウム塩4.3部を加え充分攪拌混合して塗料を得た。

(2) コーティングレンズの作成

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート

- 19 -

重合体(CR-39)からなるレンズをまずカセイソーダの水溶液に浸漬したのち、よく水洗乾燥し、上記(1)で作成したコーティング用組成物を引き上げ速度10cm/分の条件でレンズ両面に浸漬塗布し、次いで90℃、4時間加熱乾燥してコーティングレンズを得た。

(3) 反射防止膜の作成

前記(2)によって得られたコーティングレンズの上に無機物質の( $ZrO_2/TiO_2/Y_2O_3$ )、 $Ta_2O_5$ 、 $SiO_2$ を真空蒸着法でこの順序にそれぞれ光学的膜厚を $\lambda/4$ ( $\lambda$ は540nm)に設定して、レンズの両面に多層被覆させた。

得られた反射防止プラスチック成形体の反射干渉色はグリーンを呈し、全光線透過率は、98.12%であった。

(4) 有機ケイ素化合物処理

メチルイソブチルケトン50部、ヘキサメチルジシラザン50部からなる液を底部に入れた容器の中に前記(3)で得た反射防止膜を有するレンズを吊り下げ、メチルイソブチルケトン、ヘキサメチ

- 20 -

ルジシラザンの蒸気に30分間暴露し、有機ケイ素化合物処理を行った。

(5) 性能評価

得られた光学物品の性能を実施例1と同様の方法で試験した。結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1の有機ケイ素化合物処理において、有機ケイ素化合物を $[R_2SiNH]_n$ ( $n=3$ が50wt%、 $n=4$ が50wt%、 $R=CH_3$ )の構造を有するサイクリックシラザンに代える以外はすべて実施例1と同様にした。結果を第1表に示す。

第1表

例No.	試験結果				
	接触角	外観	反射防止性	耐汚染性	耐摩耗性
実施例1	97	良好	1.00	○	90
実施例2	80	良好	1.00	○	72
実施例3	95	良好	1.00	○	71
実施例4	90	良好	1.00	○	85
比較例1	19	良好	0.94	X	-

〔発明の効果〕

本発明により、以下のような効果を有する反射防止物品の製造方法を提供することができる。

(1) 水垢などが付着し、乾燥されても容易に除去することが可能である。

(2) 撥水性があるために、雨滴などが付いても容易に振り落とすことができる。

(3) 摩耗に対する耐久性があり、眼鏡用レンズとしての使用性がよい。

(4) 方法が簡単であるため、短時間で処理可能なことから、店頭などにおいても処理することができる。

特許出願人 東レ株式会社

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**